

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-138459  
 (43)Date of publication of application : 22.05.2001

---

(51)Int.Cl. B32B 27/34  
 B05D 7/24  
 B32B 7/02  
 B32B 9/00  
 B65D 65/40  
 C08J 7/04

---

(21)Application number : 11-319819 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD  
 (22)Date of filing : 10.11.1999 (72)Inventor : IZEKI SEIJI  
 YOKOYAMA SEIICHIRO  
 MORISHIGE CHIKAO  
 OKUDAIRA HARUO  
 OKUMURA SHINICHIRO

---

## (54) GAS BARRIER LAMINATED POLYAMIDE FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas barrier laminated polyamide film which shows high gas barrier properties, outstanding resistance to flex fatigue and transparency and is capable of preventing the contents of a package from suffering change of properties and discoloration when the film is used as various kinds of packaging materials and thereby protecting the contents against impacts or the like during conveyance.

**SOLUTION:** The layer A is composed of a mixed polymer(a-3) of 70 wt.% or more polyamide polymer(a-1) containing a methaxylylene group comprising a methaxylylene diamine or a mixed xylylene diamine made up of the methaxylylene diamine and a paraxylylene diamine as a principal diamine, a 6-12C  $\alpha$ , $\omega$ -aliphatic dicarboxylic acid as a principal dicarboxylic acid and 30 wt.% or less miscible polymer(a-2) having a melt point of 160° C or more, a melt point difference of 50° C or less from the polyamide polymer(a-1) containing the methaxylylene group and a glass transition point of 60° C or less. The layer B composed of a mixed polymer(b-3) of 99-80 wt.% aliphatic polyamide(b-1) and 1-20 wt.% elastomer(b-2) is laminated on at least one of the faces of the layer A to form the gas barrier laminated polyamide film.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-138459

(P2001-138459A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl.  
 B 3 2 B 27/34  
 B 0 5 D 7/24  
 B 3 2 B 7/02  
 9/00  
 B 6 5 D 65/40

識別記号

3 0 2

F I  
 B 3 2 B 27/34  
 B 0 5 D 7/24  
 B 3 2 B 7/02  
 9/00  
 B 6 5 D 65/40

テマコト\*(参考)  
 3 E 0 8 6  
 3 0 2 V 4 D 0 7 5  
 4 F 0 0 6  
 A 4 F 1 0 0  
 D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-319819

(22) 出願日 平成11年11月10日 (1999.11.10)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 伊闌 清司

滋賀県大津市堅田二丁目一番一号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 横山 誠一郎

滋賀県大津市堅田二丁目一番一号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 森重 地加男

滋賀県大津市堅田二丁目一番一号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性積層ポリアミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 高度なガスバリアー性、耐屈曲疲労性及び透明性に優れ、各種の包装材料として使用したときに、内容物の変質や変色を防ぎ、輸送中の衝撃等から内容物を保護することができるガスバリアー性積層ポリアミドフィルムを提供すること。

【解決手段】 メタキシリレンジアミン、若しくはメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンからなる混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)70重量%以上と、160°C以上の融点を有し、前記メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)との融点差が50°C以下であり、かつ、ガラス転移点が60°C以下の相溶性重合体(a-2)30重量%以下との混合重合体(a-3)からなるA層の少なくとも片面に、脂肪族ポリアミド(b-1)99～80重量%とエラストマー(b-2)1～20重量%との混合重合体(b-3)からなるB層が積層されてなることを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィル

ム。

(2)

特開2001-138459

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンからなる混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1) 70重量%以上と、160°C以上の融点を有し、前記メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)との融点の差が50°C以下であり、かつ、ガラス転移点温度が60°C以下の相溶性重合体(a-2) 30重量%以下との混合重合体(a-3)からなるA層の少なくとも片面に、脂肪族ポリアミド(b-1) 99～80重量%とエラストマー(b-2) 1～20重量%との混合重合体(b-3)からなるB層が積層されてなることを特徴とする積層ポリアミドフィルムの少なくとも片面に、接着改質層と更にその上にガスバリアー層としての無機薄膜層とが形成されたことを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィルム。

【請求項2】 請求項1記載のA層がメタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンからなる混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)からなることを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィルム。

【請求項3】 請求項1記載のエラストマー(b-2)が、

(a) ①ラクタム

② $\omega$ -アミノ脂肪族カルボン酸  
③脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸  
④脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸

の群から選択されたポリアミド成分によって構成されたハードセグメントと、(b)ポリオキシアルキレングリコール成分によって構成されたソフトセグメントからなるポリアミド系ブロック共重合体であることを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィルム。

【請求項4】 請求項1記載のガスバリアー層を構成する無機薄膜層が酸化珪素と酸化アルミニウムとの混合物からなることを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィルム。

【請求項5】 請求項1記載の接着改質層が、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、それらの共重合樹脂の少なくとも1種以上が主成分とした塗布液を、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布、乾燥後、前記フィルムを更に、一軸またはそれ以上延伸後、熱固定することによって形成されることを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィルム

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド系積層

フィルムに関し、特に、ポリアミドフィルムに無機酸化物蒸着層を形成した、特に酸素ガスバリアー性、耐屈曲疲労性及び透明性に優れ、食品包装、特に含水物包装等の包装材料として使用したときに、内容物の変質や変色の防止、更には、輸送中の衝撃等による破袋の防止等に効果があり、各種包装用途に適したガスバリアー性積層ポリアミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、キシリレンジアミンを構成成分とするポリアミドからなるフィルムは、他のプラスチックからなるフィルムに比べ、ガスバリアー性や耐熱性に優れ、更に、破断強度、ヤング率等のフィルム強度も強いという特性をもっている。一方、ナイロン6やナイロン66に代表される、脂肪族ポリアミドからなる未延伸フィルムまたは延伸フィルムは各種の包装材料として広く使用されている。

【0003】 しかし、前者のキシリレンジアミンを構成成分とするポリアミドからなるフィルムは、耐屈曲疲労性の包装材料として使用した場合に、真空包装等の加工工程、或いは商品の輸送等において、屈曲による疲労破壊によりビンホールの発生が起こるという問題があった。商品の包装材料にビンホールが発生すると、内容物の汚染、腐敗やカビの発生、更には内容物の漏れが発生し、商品価値の低下につながる。

【0004】 一方、後者の脂肪族ポリアミドからなるフィルムは、耐屈曲疲労性や耐衝撃性等のフィルム強度は優れているが、ガスバリアー性が劣るという欠点があった。

【0005】 そこで、脂肪族ポリアミドからなるフィルムにガスバリアー性を付与する為に、フィルム表面にポリ塩化ビニリデン系重合体ラテックスをコートすることが行われている。

【0006】 しかしながら、このコートフィルムは熱水処理により白濁するという欠点を有し、更には、使用後のフィルムを焼却処理するときに、ダイオキシン等の人体に有毒な成分を発生する可能性があることが指摘され、環境汚染で大きな問題となってきた。

【0007】 上記の問題点を解決する為に、キシリレンジアミンを構成成分とするポリアミド重合体を脂肪族ポリアミドを任意の割合に混合してフィルムとする方法(特公昭51-29192号公報)や、各ポリアミドを別々の押出機で溶融押出して積層する方法(特開平8-281889号公報)等が提案されている。

【0008】 しかしながら、これらの方法においても、ガスバリアー性においては高湿度雰囲気下ではガスバリアー性が低下し、ポリ塩化ビニリデン系重合体ラテックスのコート品にガスバリアー性が及ばず、更に耐屈曲疲労性や透明性等の包装用フィルムとして必要なフィルム特性を兼備するという点においては、満足のゆくレベルには到っていない。

50

(3)

特開2001-138459

4

3

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の積層ポリアミドフィルムの有する問題点を解決し、包装用フィルムとして必要なフィルム特性である、ガスバリアー性、耐屈曲疲労性及び透明性に優れ、各種の包装材料として使用したときに、内容物の変質や変色を防ぎ、更には、輸送中の衝撃等から内容物を保護することができ、内容物の視認性が優れた、包装用途に適した高度なガスバリアー性を有する積層ポリアミドフィルムを提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のガスバリアー性積層ポリアミドフィルムは、メタキシリレンジアミン、若しくはメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンからなる混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)70重量%以上と、160°C以上の融点を有し、前記メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)との融点差が50°C以下であり、かつ、ガラス転移点が60°C以下の相溶性重合体(a-2)30重量%以下との混合重合体(a-3)からなるA層の少なくとも片面に、脂肪族ポリアミド(b-1)99～80重量%とエラストマー(b-2)1～20重量%との混合重合体(b-3)からなるB層が積層されてなることを特徴とするの積層ポリアミドフィルムの少なくとも片面に、接着改質層と更にその上にガスバリアー層としての無機薄膜層とが形成されたことを特徴とするガスバリアー性積層ポリアミドフィルム。

【0011】かかる本発明のポリアミド系積層フィルムは、優れたガスバリアー性を有すると共に耐屈曲疲労性、透明性を有し、各種の包装材料として使用したときに、内容物の変質や変色を防ぎ、更には、輸送中の衝撃等から内容物を保護することができる。

【0012】この場合において、積層ポリアミドフィルムは、メタキシリレンジアミン、若しくはメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンからなる混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)からなるA層の少なくとも片面に、脂肪族ポリアミド(b-1)99～80重量%とエラストマー(b-2)1～20重量%との混合重合体(b-3)からなるB層が積層されてなるフィルムであることができる。

【0013】この場合において、エラストマー(b-2)が、

(a) ①ラクタム

② $\omega$ -アミノ脂肪族カルボン酸

## ③脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸

④脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸の群から選択されたポリアミド成分によって構成されたハードセグメントと、(b)ポリオキシアルキレングリコール成分によって構成されたソフトセグメントからなるポリアミド系プロック共重合体であることができる。

【0014】また、この場合において、無機薄膜層が酸化珪素と酸化アルミニウムとの混合物からなることができる。

10 【0015】さらにまた、この場合において、接着改質層が、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、それらの共重合樹脂の少なくとも1種以上が主成分とした塗布液を、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布、乾燥後、前記フィルムを更に、一軸またはそれ以上延伸後、熱固定することによって形成されたものであることができる。

## 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明のガスバリアー性積層ポリアミドフィルムを詳細に説明する。

20 【0017】本発明において用いるメタキシリレンジアミン、若しくはメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンからなる混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)において、バラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミン中30モル%以下であるのが好ましく、また、キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから形成された構成単位は分子鎖中において少なくとも70モル%以上であるのが好ましい。

30 【0018】本発明において用いる、メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)の例としては、例えばポリメタキシリレンジアミド、ポリメタキシリレンビメラミド、ポリメタキシリレンスペラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンドデカンジアミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/バラキシリレンジアミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンスベラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンデカンジアミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分に一部ヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ビペラジンの如き脂環式ジアミン、バラーピースー(2-アミノエチル)ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムの如きラクタム、アミノヘプタン酸の如き $\omega$ -アミノカルボン酸、バラーアミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等と

40 【0019】本発明において用いる、メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)の例としては、例えばポリメタキシリレンジアミド、ポリメタキシリレンビメラミド、ポリメタキシリレンスペラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンドデカンジアミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/バラキシリレンジアミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンスベラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンデカンジアミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分に一部ヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ビペラジンの如き脂環式ジアミン、バラーピースー(2-アミノエチル)ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムの如きラクタム、アミノヘプタン酸の如き $\omega$ -アミノカルボン酸、バラーアミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等と

50 【0020】本発明において用いる、メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)の例としては、例えばポリメタキシリレンジアミド、ポリメタキシリレンビメラミド、ポリメタキシリレンスペラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンドデカンジアミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/バラキシリレンジアミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンスベラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンデカンジアミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分に一部ヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ビペラジンの如き脂環式ジアミン、バラーピースー(2-アミノエチル)ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 $\epsilon$ -カプロラクタムの如きラクタム、アミノヘプタン酸の如き $\omega$ -アミノカルボン酸、バラーアミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等と

(4)

特開2001-138459

5

6

を共重合した共重合体等が挙げられる。

【0019】また、積層ポリアミドフィルムのA層の30重量%以下を構成することができる、60°C以上の融点を有し、上記メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)との融点差が50°C以下であり、かつ、ガラス転移点が60°C以下の相溶性重合体(a-2)としては、多くの重合体を例示することができるが、ナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン6·10などの脂肪族ポリアミド、ナイロン6/6·6共重合体、ナイロン6/6·10共重合体などのような脂肪族ポリアミド共重合体、ε-カブロラクタムを主成分としこれとヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸とのナイロン塩やメタキシリレンジアミンとアジビン酸とのナイロン塩などを共重合させた少量の芳香族を含むポリアミド共重合体などのポリアミドの他、ポリエステル、ポリオレフィンなどが代表的なものとしてあげられるが、いずれもメタキシリレン含有ポリアミド重合体(a-1)と相溶性を有するものである。相溶性がある場合は、積層ポリアミドフィルムの透明性を実質的に保つことができ、そのフィルムのヘイズ値で10%以下である。

【0020】融点が160°C未満の重合体は、メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)と混合した場合、形成された二軸延伸フィルムを、延伸後高い温度で熱処理するフィルムにしわや斑点が生じるため、高温での熱固定が困難な一方、低温での熱固定は熱水収縮率の増加を招き、寸法安定性の良好なフィルムが得られない。また、メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)との融点の差が50°Cより大きくなると、その重合体とメタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)との混合物は溶融時の混練状態が安定でなく、押出したシートにサージングを生じるので好ましくない。さらに、ガラス転移温度が60°Cより高い重合体は、メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)と混合したときにフィルムの耐屈曲疲労性を改良する効果が乏しい。

【0021】メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)および前記相溶性重合体(a-2)の分子量は、これらの混合物を溶融して押出したとき均一な膜面が保たれる程度に高い溶融粘度を与えるように設定するが、また、高すぎる分子量は押出し操作を困難にするので、通常は相対粘度で1.8~4.0の範囲が望ましい。

【0022】メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)に相溶性重合体(a-2)を混合する場合の混合割合は、混合重合体(a-3)中の相溶性重合体(a-2)が30重量%以下、好ましくは1~30重量%、特に好ましくは5~30重量%を占める範囲である。30重量%を越えて相溶性重合体(a-2)を混合することは、耐屈曲疲労性を改良する効果が認められ

ず、さらにガスバリアー性、降伏点強度が低下するので好ましくない。

【0023】メタキシリレン基含有ポリアミド重合体(a-1)と相溶性重合体(a-2)とを混合する方法には特に制限はないが、通常はチップ状の両重合体をV型ブレンダーなどを用いて混和した後、溶融し成形する方法が用いられる。

【0024】なお、前記積層ポリアミドフィルムのA層を形成する重合体中には必要に応じて他の熱可塑性樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系重合体等をその特性を害さない範囲で含有させてよい。

【0025】本発明においては、前記A層の少なくとも片面に脂肪族ポリアミド(b-1)99~80重量%とエラストマー(b-2)1~20重量%との混合重合体(b-3)からなるB層を積層することにより、優れたガスバリアー性を損なうことなく、さらに耐屈曲疲労性を向上させることができる。

【0026】B層を構成する混合重合体(b-3)は脂肪族ポリアミド(b-1)99~80重量%とエラストマー(b-2)1~20重量%の割合で混合されるが、エラストマー(b-2)が1重量%未満では耐屈曲疲労性の改良効果が少なく、また、20重量%を越えるとフィルムの透明性が低下し、好ましくない。フィルムの耐屈曲疲労性と透明性がバランスする特に好ましい混合割合は3~10重量%である。

【0027】本発明において用いる脂肪族ポリアミド(b-1)としては、ナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン12、ナイロン6·10などが代表的なものとしてあげられるが、これらの他にナイロン6/6·6、ナイロン6/6·10、ナイロン6·6/6·10、ε-カブロラクタムを主成分としこれとヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸とのナイロン塩やメタキシリレンジアミンとアジビン酸とのナイロン塩などを少量共重合させた共重合体を使用することも可能である。

【0028】本発明において用いるエラストマー(b-2)としては、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリエステルアミド等のポリアミド系ブロック共重合体、また、エチレンとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの共重合体などのアクリル系またはメタクリル系エラストマーやアイオノマー樹脂、スチレン系エラストマー等が挙げられる。その中でも、エラストマーはポリアミド成分によって構成されるハードセグメントとポリオキシアルキレングリコール成分によって構成されるソフトセグメントからなるポリアミド系ブロック共重合体であるのが透明性の点で好ましく、ハードセグメント

(5)

特開2001-138459

8

7

のポリアミド成分は、①ラクタム、②ω-アミノ脂肪族カルボン酸、③脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸又は④脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸よりなる群から選択され、ε-カプロラクタムの如きラクタム、アミノヘプタン酸の如きω-アミノ脂肪族カルボン酸、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を例示することができる。また、上記ポリアミド系ブロック共重合体のソフトセグメントを構成するポリオキシアルキレングリコールは、例えばポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ-1, 2-プロピレングリコールなどが挙げられる。

【0029】また、帯電防止剤や無機滑剤、有機滑剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料等の各種の添加剤を必要に応じA層またはB層の一方又は両方に添加することができる。

【0030】前記積層ポリアミドフィルムの厚みは特に制限されるものではないが、包装材料として使用する場合、通常100μm以下であり、一般には5~50μmの厚みのものが使用される。

【0031】また、前記積層フィルムのA層とB層の厚み比率は、必要とされるガスバリアー性や耐屈曲疲労性に応じて設定することができ、特に限定はされないが、酸素のガスバリアー性が優れたガスバリアー性積層ポリアミドフィルムとするためには、通常はA層の厚みがA層とB層を合わせたフィルム厚みの40%以上になるよう設定される。

【0032】また、B層の混合重合体(b-3)には、滑性や帯電防止性等、包装材料として必要なフィルム特性を向上させるために、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂や各種の添加剤を添加することができる。

【0033】前記積層ポリアミドフィルムは、常温や低温環境下における弾性回復力を有し、耐衝撃性や耐屈曲疲労性が優れた特性を有する上に透明性に優れており、印刷フィルムとしたときにも良好な外観を有し、各種の包装材料として好適な積層フィルムである。

【0034】前記積層ポリアミドフィルムは、公知の製造方法により製造することができ、例えば、各層を構成する重合体を別々の押出機を用いて溶融し、1つのダイスから共押し出しにより製造する方法、各層を構成する重合体を別々にフィルム状に溶融押し出ししてからラミネート法により積層する方法、及びこれらを組み合わせた方法など任意の公知の方法をとることができる。

【0035】更に、前記積層ポリアミドフィルムは、その各層は未延伸フィルム層、延伸フィルム層のいずれであってもよいが、積層フィルムの酸素ガスバリアー性や透明性、更にはフィルムの加工適性等を向上させるために、一軸又は二軸方向に延伸して得た積層フィルムであることが望ましい。延伸方法としては、フラット式逐次

二軸延伸方法、フラット式同時二軸延伸方法、チューブラー法などの公知の方法を用いることができる。

【0036】本発明における接着改質層は積層ポリアミドフィルムと無機薄膜層とを強固に接着し、より高い品質の信頼性を得るために必要である。一般的に使用される樹脂としてはポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、それらの共重合樹脂の少なくとも1種以上が主成分とした塗布液を、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布、乾燥後、前記フィルムを更に、一軸またはそれ以上延伸後、熱固定することによって形成されるインラインコート方により形成された接着改質層にて高い接着強度が得られる。

【0037】接着改質層に用いられるポリエステル樹脂は、従来公知のもので特に限定されない。ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、インフタル酸、フタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ビスフェノキシエタン-p,

p'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等及びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。ポリエステル樹脂のグリコール成分としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。また、ポリエステル樹脂の水溶性化を容易にするため、カルボン酸塩基を含む化合物や、スルホン酸塩基を含む化合物を共重合することが好ましい。カルボン酸塩基を含む化合物としては、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ビロメリット酸、無水ビロメリット酸、4-メチルシクロヘキセン-1, 2, 3-トリカルボン酸、トリメシン酸、1, 2, 3, 4-ブantanテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ベンタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5, (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、5-(2, 5-ジョキソテトラヒドロフリフリル)-3-シクロヒキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロベンタンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、エチレングリコールビスステリメリテート、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸等あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられるが、これに限定されるものではない。スルホン酸塩基を含む化合物としては、例えばスルホルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレングリコール、2-スルホ-1, 4

30 30-トリメリット酸、無水トリメリット酸、4-メチルシクロヘキセン-1, 2, 3-トリカルボン酸、トリメシン酸、1, 2, 3, 4-ブantanテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ベンタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5, (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、5-(2, 5-ジョキソテトラヒドロフリフリル)-3-シクロヒキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロベンタンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、エチレングリコールビスステリメリテート、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸等あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられるが、これに限定されるものではない。スルホン酸塩基を含む化合物としては、例えばスルホルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレングリコール、2-スルホ-1, 4

40 40-トリメリット酸、無水トリメリット酸、4-メチルシクロヘキセン-1, 2, 3-トリカルボン酸、トリメシン酸、1, 2, 3, 4-ブantanテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ベンタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5, (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、5-(2, 5-ジョキソテトラヒドロフリフリル)-3-シクロヒキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロベンタンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、エチレングリコールビスステリメリテート、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸等あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられるが、これに限定されるものではない。スルホン酸塩基を含む化合物としては、例えばスルホルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレングリコール、2-スルホ-1, 4

(6)

特開2001-138459

9

ービス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、ポリエステル樹脂としては、変性ポリエステル共重合体、例えばアクリル、ウレタン、エポキシ等で変性したブロック共重合体、グラフト共重合体等を用いることも可能である。

【0038】接着改質層に用いられる水性ポリウレタン系樹脂としては、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基または硫酸半エステル塩基により水への親和性が高められたポリウレタン系樹脂を挙げることができる。ポリウレタン系樹脂の合成に用いるポリヒドロキシ化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン・ポリプロピレングリコール、ポリテトラプロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリテトラメチレンアジペートポリテトラメチレンセバケート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ベンタエリスリトール、グリセリン等を挙げができる。ポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物等が挙げられる。カルボン酸含有ポリオールとしては、例えばジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、トリメリット酸ビス(エチレングリコール)エステル等が挙げられる。アミノ酸含有カルボン酸としては、例えば $\beta$ -アミノプロピオン酸、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\rho$ -アミノ安息香酸等が挙げられる。水酸基含有カルボン酸としては、例えば3-ヒドロキシプロピオン酸、 $\gamma$ -ヒドロキシ酪酸、 $\rho$ -(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、リンゴ酸等が挙げられる。アミノ基または水酸基とスルホン酸基を有する化合物としては、例えばアミノメタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-2-スルホン酸、 $\beta$ -ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム、脂肪族ジ第1級アミン化合物のプロパンサルトン、ブタンサルトン付加生成物等が挙げられ、好ましくは脂肪族ジ第1級アミン化合物のプロパンサルトン付加物が挙げられる。更に、アミノ基または水酸基と硫酸半エステル基を含有する化合物としては、例えばアミノエタノール硫酸、アミノブタノール硫酸、ヒドロキシタノール硫酸、 $\alpha$ -ヒドロキシブタノール硫酸等が挙げられる。

【0039】あるいは特公昭42-24194号、特公昭46-7720号、特公昭46-10193号、特公昭49-37839号、特開昭50-123197号、

10

10

特開昭53-126058号、特開昭54-13809号などで公知のアニオン性基を有するポリウレタン系樹脂あるいはそれらに準じたポリウレタン系樹脂を挙げができる。ここでポリウレタン形成成分の主要な構成成分は、ポリイソシアネート、ポリオール、鎖延長剤、架橋剤などである。また、分子量300~2000のポリオール、ポリイソシアネート、反応性水素原子を有する鎖延長剤およびイソシアネート基と反応する基、およびアニオン性基を少なくとも1個有する化合物からなる樹脂が望ましい。ポリウレタン系樹脂中のアニオン性基は、好ましくは- $\text{SO}_3\text{H}$ 、- $\text{OSO}_2\text{H}$ 、- $\text{COOH}$ およびこれらのアンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩あるいはマグネシウム塩として用いられる。

【0040】接着改質層に用いられるアクリル樹脂は、従来公知のものでも特に限定されない。アクリル樹脂を構成するモノマー成分としては公知の物を使用することができる。例えば、アルキルアクリレート、アルキルマタクリレート(アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等)、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基含有モノマ、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、]N-メトキシメチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマ、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有モノマ、グリシルアクリレート、グリシルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマ、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマなどが挙げられ、これらは1種もしくは2種以上を用いて共重合される。更に、これらは他種のモノマと併用することができる。

【0041】他種のモノマとしては例えば、アリルグリシルエーテル等のエポキシ基含有モノマ、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等)等のスルホン酸基またはその塩を含有するモノマ、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸及びそれらの塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等)等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマ、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマ、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、ア

(7)

特開2001-138459

11

リキルマレイン酸モノエステル、アルキルマール酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられる。また、本発明のアクリル樹脂としては、変性ポリエステル共重合体、例えば、アクリル、ウレタン、エポキシ等で変性したブロック共重合体、グラフト共重合体等を用いることも可能である。

【0042】本発明のアクリル樹脂の分子量は10万以上が好ましく、更に好ましくは30万以上とするのが密着性の点で望ましい。

【0043】上記のポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、それらの共重合樹脂の少なくとも1種以上が主成分そのままで接着改質層を形成し得るが、さらに架橋剤（硬化用樹脂）を配合して硬化を行うことにより、接着改質層に高度の接着性を付与し得る。

【0044】架橋剤としては、アルキル化フェノール類、クレゾール類などのホルムアルデヒドとの縮合物のフェノールホルムアルデヒド樹脂；尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭素原子数が1～6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；ブロックイソシアネート化合物；多官能性アシリジン化合物；オキサブリン化合物などを用い得る。

【0045】フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化（メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル）フェノール、p-tert-アミルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-, m-, p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニルo-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

【0046】アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN, N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアミンなどを挙げることができる。

【0047】多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリ

12

シジルエーテル、イソフタル酸ジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエーテル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエーテル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエーテル、コハク酸ジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテル、セバシン酸ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルブロビレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ベンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0048】多官能性イソシアネート化合物としては、20低分子または高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらのイソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、ブロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類などの高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

【0049】ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを從来公知の適宜の方法により付加反応させて調製し得る。イソシアネートブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノールなどのチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム類；メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレンクロロヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-ブロノールなどのハロゲン置換アルコール類；t-ブタノール、t-ペンタノールなどの第3級アルコール類；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、レープチロラクタム、β

(8)

13

ーブロビルラクタムなどのラクタム類；芳香族アミン類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物；メルカブタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化合物類；重亜硫酸ソーダなどを挙げることができる。

【0050】これらの架橋剤は、それぞれ単独または2種以上混合して用い得る。架橋剤の配合量としては、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、それらの共重合樹脂の少なくとも1種以上の主成分樹脂100重量部に対して、5重量部～40重量部が好ましい。架橋剤の配合方法としては、(1)架橋剤が水溶性である場合、直接グラフト共重合体の水系溶媒溶液または分散液中に溶解または分散させる方法、または(2)架橋剤が油溶性である場合、グラフト化反応終了後、反応液に添加する方法がある。これらの方法は、架橋剤の種類、性状により適宜選択し得る。さらに架橋剤には、硬化剤あるいは促進剤を併用し得る。

【0051】接着改質層に、さらに本発明の効果を損なわない範囲で、各種界面活性剤、帯電防止剤、無機滑剤、有機滑剤、抗菌剤、光酸化触媒、紫外線吸収剤、金属アルコキシドや各種カップリング剤等の添加剤を含有させることができる。

【0052】塗布液としては、接着改質層を構成する樹脂等の有機溶媒溶液または分散液、あるいは、水系溶媒溶液または水系溶媒分散液を用い得る。特に、水溶液または分散液が、環境に対して問題となる有機溶媒を用いない点で好ましい。有機溶媒あるいは水系溶媒中の樹脂の固形分含有量は、通常、1重量%～50重量%、好ましくは3重量%～30重量%である。

【0053】未延伸あるいは一軸延伸後の基材フィルム基材に上記塗布液を塗布した後、乾燥、延伸する場合、塗布後の乾燥温度はその後の延伸に影響しない範囲の条件で乾燥する必要があり。、今回の基材の場合は水分率を1%以下にして延伸し、その後220°C以上で熱固定を行うことにより塗膜が強固になり、接着改質層とフィルム基材との接着性が飛躍的に向上する。例えば従来熱固定ゾーンは熱風により加熱されていたが、集光IRにて接着改質層を集中的に加熱することにより更に接着性が向上する。乾燥後の延伸時に水分率が2%以上になると乾燥温度にもよるが、結晶化が起こり安くなり、平面性の悪化や延伸性が損なわれる場合がある。

【0054】接着改質層を形成するために、塗布液を基材に塗布する方法としては、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式、バー方式、ディップ方式などの公知の塗布方式を用い得る。

【0055】塗布液の塗布量は、固形分として0.005～5g/m<sup>2</sup>、好ましくは、0.02～0.5g/m<sup>2</sup>である。塗布量が0.005g/m<sup>2</sup>下になると、接着改質層との十分な接着強度が得られない。5g/m<sup>2</sup>上になるとブロッキングが発生し、実用上問題がある。こ

特開2001-138459

14

のときの好ましい接着強度は100g/15mm以上である。より好ましい密着強度は150g/15mm以上、さらに好ましくは200g/15mm以上、一層好ましくは250g/15以上である。

【0056】塗布する前に、基材フィルムと接着改質層との接着性をさらに良くする為、基材フィルムにコロナ処理、火炎処理、電子線照射等による表面処理をしてから、塗布し延伸する事により更に接着性が向上する。

【0057】本発明の積層ポリアミドフィルムの接着改質層は各種材料と良好な接着性を有するが、さらに接着性や印刷性をよくするために、前記接着改質層にさらにコロナ処理、火炎処理、電子線照射等による表面処理をしても良い。

【0058】接着改質層上に形成する無機薄膜層は種々の方法が提案されており、ガスバリアー性が付与されれば限定される物ではない。過去の知見として例えば、特公昭51-48511号に、合成樹脂体表面にSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>（例えばSiO<sub>2</sub>）を蒸着したガスバリアフィルムが提案されている。ガスバリアー性の良好なSiO<sub>x</sub>系

（X=1.3～1.8）は、やや褐色の着色があり透明性は不十分なものである。酸化アルミニウムを主体としたものとしては特開昭62-101428にみられるようなものもあるが、酸素のガスバリアー性が若干劣る事や、耐屈曲性が得られないという問題もある。又、レトルト性を有するガスバリアフィルムとしてのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>系の例としては、特開平2-194944に提案されているものもあるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>を積層したものであり、装置が大がかりなものとなる。また、これらの無機薄膜系のガスバリアーフィルムについて

20 も、そのガスバリアー特性、耐屈曲性は、まだまだ劣る。すなわち食品包装材として使用する場合、耐レトルト性を有するためには、ある程度以上（例えば2000Å）の薄膜の厚みが要求されるのに対し、耐屈曲性を向上させるには、できるだけ薄い方が良いという問題を有しております。現在レトルト用として使用されているものは、その取扱いに注意を要するものである。このように、充分な酸素と水蒸気のガスバリアー性を兼ね備え、耐レトルトを有し、屈曲性の高い透明バリア層は非常に少ないが、実用上問題がなければ特に制限は無い。唯一

40 一、酸化硅素・酸化アルミニウム薄膜はガスバリアー性、耐レトルト性に優れ、かつ、耐屈曲性の高く、折り曲げなどの耐久性にも優れる。

【0059】酸化硅素・酸化アルミニウム薄膜は酸化硅素と酸化アルミニウムとの混合物、あるいは化合物等とから成り立っていると考えられる。ここでいう酸化硅素とは、Si、SiO、SiO<sub>2</sub>等から成り立っていると考えられ、酸化硅素内の各々の含有率等は作成条件で異なる。酸化アルミニウムとは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の各種アルミニウム酸化物の混合物から成り立ち、酸化アルミニウム内の各々の含有率等も作成条件

50

(9)

特開2001-138459

15

で異なる。本発明における無機薄膜層中の酸化アルミニウムの比率としては、20重量%以上、99重量%以下であって、好ましくは5重量%以上、45重量%以下である。酸化珪素・酸化アルミニウム系蒸着膜中の酸化アルミニウムの量が5重量%未満では、蒸着膜中に格子欠陥が生じて十分なガスバリアー性が得られ難くなり、また酸化珪素・酸化アルミニウム系蒸着膜中の酸化アルミニウム量が45重量%超になると、膜の柔軟性が低下し、熱水処理時における寸法変化によって膜の破壊(割れや剥離)が生じやすくなつてガスバリアー性が低下するといった問題が生じ、本発明の目的にそぐわなくなつる。また、この成分中に、特性が損なわれない範囲で微量(全成分に対して高々3%まで)の他成分を含んでもよい。無機薄膜層の厚さとしては、特にこれを限定するものではないが、ガスバリアー性及び可撓性の点からは、10~5000Åが好ましく、更に好ましくは、50~2000Åであるが、無機薄膜層内の組成比率、及び薄膜の厚さは、各使用用途における要求品質にあわせて無機薄膜層中の組成を選択すればよい。

【0060】前記酸化珪素・酸化アルミニウム系薄膜の作成には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティングなどのPVD法(物理蒸着法)、あるいは、CVD法(化学蒸着法)などが適宜用いられる。例えば、真空蒸着法においては、蒸着源材料としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>やAlとSiO<sub>2</sub>の混合物等が用いられ、また、加熱方式としては、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱等を用いることができる。また、反応性ガスとして、酸素、窒素、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオニアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を用いてよい。また、基板にバイアス等を加えたり、基板温度を上昇、あるいは、冷却したり等、本発明の目的を損なわない限りの範囲で、作成条件を変更してもよい。スパッタ法やCVD法等以外の作成法でも同様である。

【0061】なお、本発明のガスバリアー性積層ポリアミドフィルムの各特性の評価は次の測定法によって行った。

(1) 酸素透過率 (cc/m<sup>2</sup> · 24hrs · t m)  
モダンコントロール社製のOX-TRAN TWINを使用し、温度20°C、相対湿度77%の条件で測定した。

【0062】(2) 耐屈曲疲労性(ピンホール数)  
フィルムを直径150mmの円形状に切り袋状にして、屈曲機のガラス管の先端に装着する。屈曲機は圧空(加圧0.7kg/cm<sup>2</sup>)の送入と排気(減圧760mmHg)を交互に行い、7.5回/分の速度で袋状のフィルムに屈曲疲労を与える。温度23°C、相対湿度65%の環境下で袋状のフィルムに2000回の屈曲疲労を与え、フィルムに発生した孔の数を数えた。

【0063】(3) ヘイズ (株) 東洋精機製作所社製のヘイズメーターS型を使用し、JIS K-7105

16

に準拠し測定した。

ヘイズ(%) = [T<sub>d</sub> (拡散透過率%) / T<sub>t</sub> (全光線透過率%)] × 100

【0064】(4) 接着強度

ラミネートしたものを東洋測器社製「テンシロンUTM2」を用いて、180度剥離し、無機薄膜層とポリアミドフィルム層間のS-Sカーブを測定して求めた。

【0065】(4) 相対粘度

96%硫酸を用い、濃度1g/dl、温度20°Cでウベローゼ粘度計を用いて測定した。

【0066】

【実施例】実施例を挙げて本発明の内容及び効果を具体的に説明するが、本発明は説明するが、その要旨を逸脱しないかぎり以下の実施例に限定されるものではない。

【0067】(実施例1) 2種3層の共押出しTダイ設備を使用し、次のような構成の未延伸シートを得た。B層/A層/B層の構成で、未延伸シートのトータル厚みは220μであり、トータル厚みに対するA層の厚み比率は70%である。

20 A層を構成する組成物: ポリメタキシリレンアジパミド(相対粘度: RV = 2.1)が90重量%とナイロン6が10重量%とからなる混合重合体

B層を構成する組成物: ナイロン6が95重量%とポリラウリンラクタムとポリエーテルの共重合体(ダイセル、ヒュルス社製、ダイアミド)が5重量%とからなる混合重合体

得られた未延伸シートを縦方向に3.6倍延伸し、接着改質層としてテレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸//エチレングリコール/1,4ブタンジオール=25/20/5//25/25(重量比)で共重合させた水系ポリエステル樹脂を、固体分濃度10%になるように水:イソプロピルアルコール=9:1(重量比)で希釈して塗布液を調整した物をグラビアコート法で塗布し80°Cで乾燥後、続いて横方向に3.6倍延伸、225°Cで熱固定及び熱固定ゾーン中ですることにより、17μの積層二軸延伸フィルムを得た。最終的なコート剤塗布量は0.1g/m<sup>2</sup>であった。さらに前記積層二軸延伸フィルムに以下の方法で無機質蒸着層を形成した。即ち、蒸着材料としてSiO<sub>2</sub>(純度:99.9%)と粒子状(3~5mm程度)のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用し、これらの蒸着材料を電子ビーム加熱型真空蒸着装置により加熱して蒸発させ、前記積層二軸延伸フィルムを蒸着装置の巻き出しロールにセットし、蒸発源上を走行させて無機質蒸着層を形成したガスバリアー性積層ポリアミドフィルムを得た。なお、蒸着材料は混合せず、ハース内をカーボン板で2つに仕切り、加熱源として1台の電子銃を時分割で照射してSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を蒸着させ、膜厚250Å、酸化アルミニウム含有率28%の無機蒸着膜を形成した。得られた積層二軸延伸

40 フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定し

50

(10)

特開2001-138459

17

た。その結果を表1に示す。

【0068】(実施例2) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

A層を構成する組成物：ポリメタキシリレンアジパミド（相対粘度：RV=2.1）が70重量%とナイロン6が30重量%とからなる混合重合体

得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0069】(実施例3) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

B層を構成する組成物：ナイロン6が93重量%とポリラウリンラクタムとポリエーテルの共重合体（ダイセル、ヒュルス社製、商品名 ダイアミド）が7重量%とからなる混合重合体

得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0070】(実施例4) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

A層を構成する組成物：ポリメタキシリレンアジパミド（相対粘度：RV=2.1）

B層を構成する組成物：ナイロン6が93重量%とポリラウリンラクタムとポリエーテルの共重合体（ダイセル、ヒュルス社製、商品名 ダイアミド）が7重量%の混合重合体

得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0071】(実施例5) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。接着改質層として、ステレン/n-ブチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートを50/27/23（重量比）で共重合させた水系アクリル樹脂を、固体分濃度10%になるように水：イソプロピルアルコール=9：1（重量比）で希釈して塗布液を調整した物を塗布した。

【0072】(実施例6) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。接着改質層として、水系ポリウレタン樹脂コート液（大日本インキ工業社製、商品名 ハイドランHW340）を固体分濃度10%になるように水：イソプロピルアルコール=9：1（重量比）で希釈して塗布液を調整した。得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0073】(実施例7) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。接着改質層として、下記の樹脂を使用した。攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備

18

えた反応器にテレフタル酸/イソフタル酸/フマル酸/エチレングリコール/ネオベンチルグリコール=50/45/5//50/50（モル比）、重量平均分子量15000の共重合ポリエステル樹脂75部、メチルエチルケトン56部およびイソプロピルアルコール19部を入れ、75°Cで加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、無水マレイン酸15部をポリエステル溶液に添加した。次いで、ステレン10部、およびアゾビスジメチルバレニトリル1.5部を12部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.1ml/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノール5部を添加した。次いで、水300部とトリエチルアミン15部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。その後、反応器内温を100°Cに上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のアンモニアを蒸留により留去し、水分散グラフト重合樹脂を得た。この樹脂を固体分濃度10%になるように水：イソプロピルアルコール=9：1（重量比）で希釈して塗布液を調整した。得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0074】(比較例1) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

A層を構成する組成物：ポリメタキシリレンアジパミド（相対粘度：RV=2.1）

B層を構成する組成物：ナイロン6

得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0075】(比較例2) 実施例1の記載において以下のように代えたほかは、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。A層とB層共に下記の組成物を使用した。

A層とB層を構成する組成物：ポリメタキシリレンアジパミド（相対粘度：RV=2.1）

得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0076】(比較例3) 実施例1の記載において接着改質層と無機薄膜層を設けないで得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0077】(比較例4) 実施例1の記載において接着改質層を設けないで無機薄膜層を設けた以外は、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムの酸素透過率、ピンホール数、ヘイズを測定した。その結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

(11)

特開2001-138459

19

20

No.	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> ·24hr.atm)	ピンホール数 (個)	ヘイズ (%)
実施例1	0.3	3	2.2
実施例2	0.8	2	3.2
実施例3	0.4	0	3.8
実施例4	0.6	4	2.9
実施例5	0.3	3	2.8
実施例6	0.3	3	2.9
実施例7	0.2	2	2.8
比較例1	1.0	3	1.6
比較例2	0.5	12	1.6
比較例3	4.5	3	1.6
比較例4	2.0	2	2.2

\*【0079】

【発明の効果】本発明のガスバリアー性積層ポリアミドフィルムは、優れた酸素ガスバリアー性を有し、更に包装材料として特に必要な、耐屈曲疲労性、透明性を兼ね備えており、食品や医薬品等の各種の包装用途に適したフィルムである。

10

20

\*

フロントページの続き

(51) Int.CI.:

C 0 8 J 7/04

識別記号

C F G

F I

C 0 8 J 7/04

テーマコード(参考)

C F G E

(72)発明者 奥平 晴男

愛知県犬山市大字木津字前畠344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(72)発明者 奥村 健一郎

愛知県犬山市大字木津字前畠344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(12)

特開2001-138459

F ターム(参考) 3E086 BA04 BA15 BA24 BA33 BA40  
BB05 BB22 BB90 CA01  
4D075 AE03 CA42 CB06 DB53 EB01  
EB02 EB22 EB35 EB38  
4F006 AA38 AB24 AB35 AB37 AB55  
AB74 AB76 BA01 BA05 CA07  
DA01  
4F100 AA00D AA19D AA20D AB33D  
AK25C AK41A AK41C AK41J  
AK46A AK46J AK48B AK51C  
AL02A AL05A AL05B AL09B  
AR00C BA04 BA07 BA10A  
BA10D CC00C EH20 EH46  
EH66 EJ37 GB23 JA04A  
JA05A JD02D JD03 JK04  
JK10 JL11C JN01 JN28  
YY00A